

[Unexamined Japanese Patent Publication No. 9-328562]

Claim 1. A decorative sheet characterized by being prepared by decorating a sheet mainly comprising a flexible polypropylene resin.

Claim 2. A decorative sheet as claimed in Claim 1, characterized in that a transparent resin sheet selected from among acrylic resin, ethylene-vinyl alcohol copolymer resin, polyolefin resin, and thermoplastic polyester resin sheets is applied to a surface of the decorative sheet to form a laminate.

<Right column of page 2>

[0007] The base material sheet in the present invention is a flexible polypropylene resin sheet. The flexible polypropylene resin means any one of homopolymers, copolymers, and compositions containing these polymers described in (1) - (4) below:

[0008] (1) a polypropylene-based copolymer (a) composed of (i) 10 - 90 wt% of a boiling heptane-soluble polypropylene having an intrinsic viscosity of 1.2 dl/g or more, and (ii) 90 - 10 wt% of boiling heptane-insoluble polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.5 - 9.0 dl/g;

[0009] (2) a random copolymer (b) of propylene and an α -olefin of 4 - 30 carbon numbers, where (i) its α -olefin unit content is 0.1 - 5 mol%, (ii) its contains 20 - 99.9 wt% of boiling heptane-soluble components having an intrinsic
5 viscosity of 1.2 dl/g or more, and (iii) it has a tensile elastic modulus of 5000 kg/cm² or less;

[0010] (3) a propylene-based composition (d) composed of (i) 10 - 95 wt% of the polypropylene-based copolymer (a), and 90 - 5 wt% of (ii) ethylene-propylene copolymer (c)
10 having an ethylene unit content of 10 - 60 mol% and an intrinsic viscosity of 0.5 - 7.0 dl/g and/or (ii) an ethylene-propylene-polyene copolymer (c') having an ethylene unit content of 10 - 60 mol%, a polyene unit content of 1 - 10 mol%, and an intrinsic viscosity of 0.5 - 7.0 dl/g; and

15 [0011] (4) a propylene-based composition (e) composed of (i) 10 - 95 wt% of the random copolymer (b) and (ii) 90 - 5 wt% of the ethylene-propylene copolymer (c) and/or ethylene-propylene-polyene copolymer (c').

[0012] A method of producing the flexible polypropylene
20 resins mentioned above is described in detail in Unexamined Japanese Patent Publication No. 3-169547. The flexible polypropylene resin sheet, which is about 50 - 500 μ m thick, may be either a drawn sheet or an undrawn sheet although the undrawn sheet is better in terms of moldability in V-grooving process or the like.
25

<Right Column of page 3-left column of page 4>

[0024] The decorating process refers to such processes as coloring (transparent or opaque coloring) by pigment addition as shown in Fig. 1(A), pattern printing as shown in Fig. 1(B), and uneven-pattern formation by embossing (hot pressing), hairline working, or the like as shown in Fig. 1(C). Otherwise, it is also possible that, as shown in Figs. 2(A) to 2(C), a flexible polypropylene resin sheet 1 is used as a base material sheet and a transparent resin sheet 15 is laminated on its surface, where either one or both of these two layers may be subjected to the decorating process.

[0025] Applicable pigments include inorganic pigments such as titanium white, zinc white, colcothar, vermilion, ultramarine, cobalt blue, titanium yellow, chrome yellow, and carbon black; organic pigments (including dyes as well) such as isoindolin, Hansa yellow A, quinacridone, permanent red 4R, copper phthalocyanine blue, indanthrene blue RS, and aniline black; metallic pigments such as aluminum and brass; and pearlescent pigments made of titanium dioxide-coated mica foil powder, basic lead carbonate foil powder, etc.

[0026] These pigments are added and dispersed as powder or scaly foil chips.

[0027] As the pattern printing process, a well-known printing process such as gravure printing, offset printing, silk screen printing, and transferring printing via a transfer sheet is used to form a pattern with ink (or paint).

[0028] The pattern may be a grain pattern, a rift pattern, a texture pattern, a leather pattern, a geometrical pattern, letters, symbols, all over solid or the like. The pattern is formed on the front or/and back surface(s) of a sheet or between layers.

[0029] One kind of substance or a mixture of two or more kinds of substances, selected from among chlorinated polyolefins such as chlorinated polyethylene and chlorinated polypropylene, polyester, polyurethane, acrylics, vinyl acetate, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, cellulose-based resins, and the like, is used as the binder of the ink (or paint). The ink is prepared by adding the well-known pigment, as listed above, to this binder.

[0030] When the printing is applied directly to the flexible polypropylene resin, chlorinated polyolefins, polyurethane, or the like is preferable as the binder in terms of adhesive property. If an appropriately selected easy adhesion primer layer is formed, however, sufficient adhesion may also be provided in using other binders.

<Left column, line 27 of page 4>

[0035] Next, as shown in Fig. 2(A), a decorative sheet according to Claim 2 is so structured that a surface sheet is laminated on a base material sheet of a flexible polypropylene resin sheet 1, where the surface sheet is a transparent resin sheet 15 composed of a resin other than flexible polypropylene resin. A resin selected from among acrylic resins, ethylene-vinyl alcohol copolymer resins, polyolefin resins, and thermoplastic polyester resins is used as the transparent resin. (Note that for the purpose of simplification, explanation is made with common reference to Fig. 2 because the layer structure itself according to Claim 2 is identical to the structure of a two-layered one of the decorative sheets of Claim 1 except that the material of the surface sheet is different.)

<Left column-right column of page 5>

[0050] A decorative sheet of the present invention can also be laminated on other adherends (backing materials). For the limitation, if the decorative sheet in itself can be bonded to an adherend (due to its thermal melting point or the like), the adhesive layer [Fig. 3(B)] may be omitted. If the decorative sheet in itself cannot be bonded to the adherend, an appropriate adhesive is used for the lamination [Fig. 3(A)].

[0051] In some cases, the adherend is a final product, and the lamination of the decorative sheet on the adherend is performed for the surface decoration of the adherend. In other cases, the adherend may be laminated on the back surface of a decorative sheet to reinforce mechanical strength or impart concealment to the decorative sheet as necessary.

[0052] The adherends include articles of various configurations such as flat plates, curved surface plates, or other plate materials made of various materials [Fig. 3(A)], three-dimensional articles [molded articles, Fig. 3(B)], and sheets (or films). Materials used for all of plate materials, three-dimensional articles, and sheets (films) are wooden plates such as wood veneers, wooden plywoods, particle boards, and medium density fiberboards (MDFs); ligneous plates such as woody fiberboards; metals such as iron and aluminum; and resins such as acrylic resin, polycarbonate, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene vinyl acetate, polyester, polystyrene, polyolefin, ABS, phenol resin, polyvinyl chloride, cellulose-based resin, and rubber. Materials used only for plate materials or three-dimensional articles are ceramics such as glass and pottery; cements such as ALC (Autoclaved Lightweight Concrete), and non-cement ceramics-related materials such as calcium silicate and plaster. Materials used only for sheets (or

films) are paper materials such as wood free paper and Japanese paper; and nonwoven or woven fabrics made of fibers of carbon, asbestos, potassium titanate, glass, synthetic resin, etc.

5

<Right column, line 29 of page 5>

② A so-called injection molding in-mold lamination method, as described in Examined Japanese Patent Publications No. 50-19132, No. 43-27488, or the like, comprising the steps
10 of: inserting a decorative sheet between female and male molds for injection molding; after clamping the molds, injecting and filling molten resin through the gate of the male mold; and allowing the molding resin to be cooled so that a resin molded article is molded while the decorative
15 sheet is bonded and laminated on a surface of the resin molded article concurrently.

<Right column of page 6-left column of page 7>

[0063] Working Example 2:

20

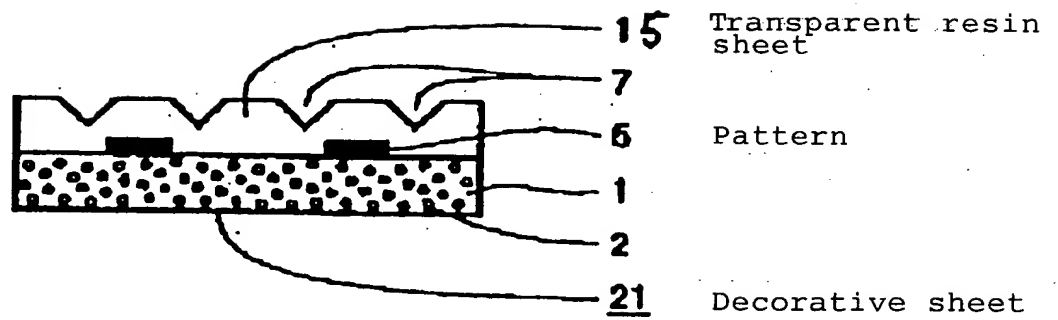
A base material sheet was prepared by coloring a flexible homopolypropylene resin sheet (having a bending elastic modulus of 3000 kg/cm²) to yellowish brown by adding colcothar, titanium white, or chrome yellow as pigments. After the surface of the base material sheet is
25 subjected to corona discharge treatment, the surface was

gravure-printed in allover solid and in a cedar's straight grain pattern with the use of coloring ink prepared by adding pigments to a two-liquid curing type polyurethane binder composed of hexamethylene diisocyanate as a curing agent and acrylic polyol as a main component. Then, a two-liquid curing type polyurethane adhesive composed of hexamethylene diisocyanate as a curing agent and acrylic polyol as a main component was applied to the surface of the base material sheet at a rate of 10 g/m² (when dried) so that the diluting solvent was dried. A 50 µm thick transparent acrylic resin sheet composed of polymethyl methacrylate containing 2 wt% of a benzotriazole-based ultraviolet absorber was laminated as a surface sheet on the adhesive layer, pressurized, and cured in a 40°C atmosphere for four days, by which the printing ink and adhesive were bridged and cured. Thus, a decorative sheet was obtained.

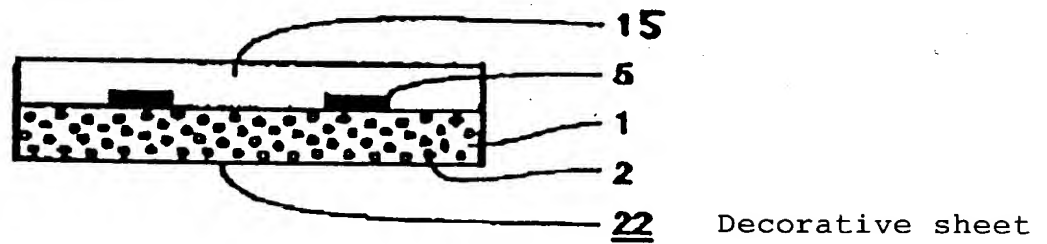
(Fig. 2) as attached hereto.

Fig. 2

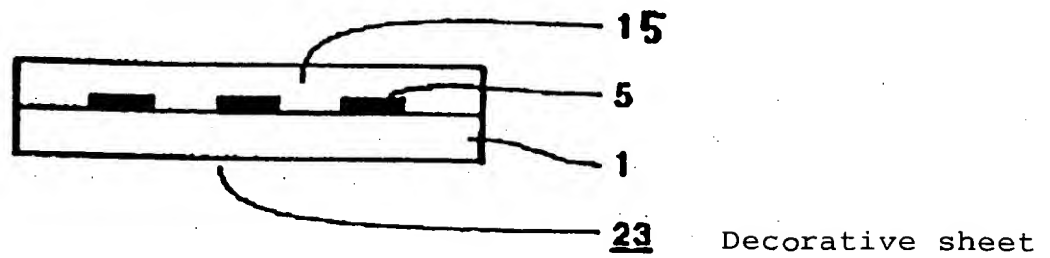
(A)



(B)



(C)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328562

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 5/18	CES		C08J 5/18	
B32B 3/30			B32B 3/30	
27/00			27/00	E
27/28	102		27/28	102
27/30			27/30	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-168328

(22)出願日 平成8年(1996)6月7日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 根津 義昭

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 貞末 さとみ

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

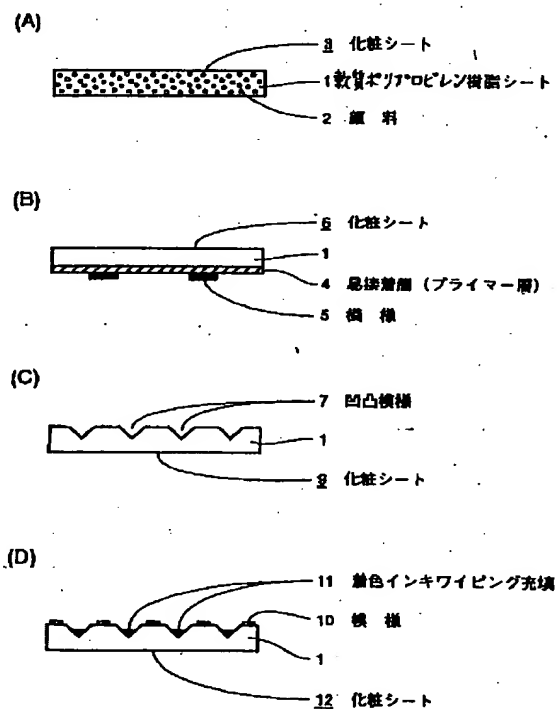
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】化粧シート及びそれを用いた化粧材

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 一般のオレフィン系フィルムに比べて、エンボス加工適性に優れていること。化粧シートの燃焼時、従来のポリ塩化ビニルのように、有害な塩素系ガスを発生しないこと。また、化粧シートと被着体とを貼り合わせ、Vカット加工したり、その他の曲げ加工後も亀裂や破断が無く、耐久性、外観、環境面（エコロジー）の全てにわたり優れた化粧材であること。

【解決手段】 軟質ポリプロピレン樹脂を主体としたシートに、装飾処理することを特徴とする化粧シートおよびこのような化粧シートの表面に、アクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択される透明樹脂シートを積層してなり、被着体を貼り合わせた後、Vカット加工が施される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟質ポリプロピレン樹脂を主体としたシートに、装飾処理することを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 請求項1記載の化粧シートの表面に、アクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択される透明樹脂シートを積層してなることを特徴とする化粧シート。

【請求項3】 請求項1及び請求項2記載の化粧シートの軟質ポリプロピレン樹脂シート側と被着体を貼り合わせた後、Vカット加工が施されていることを特徴とする化粧材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築物の内装、建具の表面化粧、車輛内装等に用いる表面化粧シートとして利用が可能である。

【0002】

【従来の技術】従来の斯かる用途に用いる化粧シートとしては、従来から、ポリ塩化ビニルフィルムを使用し、これに印刷、エンボス加工等で装飾を施した化粧シート。(特公昭28-5036、特公昭58-14312号公報)が用いられていたが、近年これに代わるものとして、

(1) ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系フィルムを使用した化粧シートが登場して来た。

(特開昭54-62255号公報)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】(1)のような従来の化粧シートは、工業的に量産し、建築物の内装材等に使用するにあたって、

①可撓性、曲げ加工適性が劣り、耐衝撃性も弱く、Vカット加工時に亀裂破断する。特に、加熱軟化～エンボス版押圧～冷却というエンボス加工時の熱履歴により、結晶化が進行し、シートが脆弱化し、この傾向が強まる。

②結晶化度が高い為、エンボス加工条件が非常に狭い。という問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

(1) 軟質ポリプロピレン樹脂シートは、一般のポリオレフィン系樹脂フィルムよりも、可撓性、曲げ加工適性が優れている。従って、耐衝撃性も強く、Vカット加工時に亀裂破断することがない。また、エンボス適性にも優れている。

【0005】上記の問題点を解決するために、本発明においては、軟質ポリプロピレン樹脂を主体としたシートに、装飾処理することを特徴とする化粧シートおよびこのような化粧シートの表面に、アクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択され

る透明樹脂シートを積層してなることを特徴とする化粧シートを開発したのである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面も含めてより詳細に説明する。図1は、本発明による化粧シートのうち1層構成からなる例を示す断面図である。図2は、本発明による化粧シートのうち2層積層構成からなる請求項1又は請求項2に記載の化粧シートの例を示す断面図である。図3は、本発明による化粧シートの応用例を示す断面図である。図4は、本発明による化粧材の一例を示す断面図である。

【0007】本発明における基材シートは軟質ポリプロピレン樹脂シートである。そして軟質ポリプロピレン樹脂としては、以下の(1)～(4)に記載のホモ重合体、または共重合体、更にはそれら重合体を含有する組成物のいずれかを意味する。

【0008】(1) (i) 固有粘度が 1.2 dl/g 以上である沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量%と(ii) 固有粘度が $0.5 \sim 9.0 \text{ dl/g}$ である沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～10重量%とからなるポリプロピレン系重合体(a)

【0009】(2) (i) α -オレフィン単位含有量が0.1～5モル%であり、(ii) 固有粘度が 1.2 dl/g 以上である沸騰ヘキサン可溶分が20～99.9重量%であり、そして(iii) 引っ張り弾性率が 5000 kg/cm^2 以下である。プロピレンと炭素数4～30の α -オレフィンとのランダム共重合体(b)。

【0010】(3) (i) 前記ポリプロピレン系重合体(a) 10～95重量%と、(ii) エチレン単位含有量が10～60モル%で、固有粘度が $0.5 \sim 7.0 \text{ dl/g}$ であるエチレン-プロピレン共重合体(c) 及び/又は(ii) エチレン単位含有量が10～60モル%で、ポリエン単位含有量が1～10モル%で、固有粘度が $0.5 \sim 7.0 \text{ dl/g}$ であるエチレン-プロピレン-ポリエン共重合体(c') 90～5重量%とからなるプロピレン系組成物(d)。

【0011】(4) (i) 前記ランダム共重合体(b) 10～95重量%と、(ii) 前記エチレン-プロピレン共重合体(c) 及び/又はエチレン-プロピレン-ポリエン共重合体(c') 90～5重量%とからなるプロピレン系組成物(e)。

【0012】上記の軟質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、特開平3-169547号公報に詳細に記載されている。軟質ポリプロピレン樹脂シートの厚さは $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度で、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能であるが、Vカット加工等の成形適性上は、未延伸シートの方が良好である。

【0013】この軟質ポリプロピレン樹脂シートには、必要に応じ、顔料、染料、充填剤、発泡剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を添加する。

【0014】本発明で用いる軟質ポリプロピレン樹脂シートは、曲げ弾性率が3000kg/cm²前後である。曲げ弾性率の測定法は、JIS K 7203に基づく。

【0015】また、本発明で用いる軟質ポリプロピレン樹脂シートは、その加熱寸法収縮率とVカット加工等の曲げ加工時の耐亀裂・破断性とに相関関係が有り、100°C雰囲気中で30分間加熱した後の寸法収縮率（加熱前を基準として）が、長尺帯状シートの場合、シート長手方向が-2~+7%、シート幅方向が-7~+2%の範囲が好ましい。寸法収縮率が此の範囲から逸脱するとVカット加工時に亀裂を生じ易くなり好ましくない。尚、加熱寸法収縮率の許容値がシート長手方向と幅方向とで別々になるのは、シート製造時のシートの材料力学的な履歴、及びシート加工時の衝撃力の加わり方が長手方向と幅方向とで異なる為である。

【0016】此の加熱寸法収縮率は、主に軟質ポリプロピレン樹脂シートの延伸と大きな相関が有る。無延伸であれば、此の範囲に前記加熱寸法収縮率は収まり、又3倍以上延伸すると大体の場合、加熱寸法収縮率は此の範囲をはずれる。従って延伸する場合は、加熱寸法収縮率が前記範囲に収まる様に延伸倍率を抑制する。

【0017】軟質ポリプロピレン樹脂シート自体に直接模様を印刷したり、接着剤を塗布することも可能であるが、インキや接着剤と軟質ポリプロピレン樹脂シートとの接着力を、より強固なものにする必要がある場合には、軟質ポリプロピレン樹脂シート表面に易接着層の塗布、コロナ放電処理、プラズマ処理等の易接着処理を施す。

【0018】本発明の化粧シートにおいて、易接着層（プライマー層、或いはアンカー層とも云う）としては、アクリル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンが使用されるが、特に塩素化ポリプロピレンが望ましい。

【0019】易接着層を形成した1例として、軟質ポリプロピレン樹脂シート1と模様層5との間に易接着層4を設けた場合を図1(B)に示す。又、化粧シート自体では被着体と接着しない場合は、適当な易接着層及び接着剤層を介して図3(A)のように積層する。

【0020】アクリルとしては、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸プロピル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メチル・(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、(メタ)アクリル酸エチル・(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸メチル共重合体、スチレン・(メタ)アクリル酸メチル共重合体等の(メタ)アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるアクリル樹脂(但し、此处で(メタ)アクリルとはアクリル又はメタアクリルを意味する

ものとし以下同様である)。

【0021】ポリウレタンとはポリオール(多価アルコール)を主剤とし、イソシアネートを架橋剤(硬化剤)とするポリウレタンである。

【0022】ポリオールとしては、分子中に2個以上の水酸基を有するもので、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が用いられる。

【0023】又、イソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートが用いられる。例えば、2-4トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4-4ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、或いはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートが用いられる。

【0024】装飾処理とは、図1(A)に示すような顔料添加による着色(透明又は不透明着色)、図1(B)に示すような模様の印刷、図1(C)に示すようなエンボス加工(加熱プレス)、ヘアライン加工等による凹凸模様賦形等のことである。或いは、図2(A)~図2(C)に示す如く、軟質ポリプロピレン樹脂シート1を基材シートとし、その表面に透明樹脂シート15を積層し、これらの2層のいずれか1層又は両層に前記の装飾処理を施した構成であっても良い。

【0025】顔料としては、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー、インダスレンブリーRS、アニリンブラック等の有機顔料(或いは染料も含む)、アルミニウム、真鍮、等の金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢(パール)顔料等である。

【0026】これらは、粉末、或いは鱗片状箔片として添加、分散せしめられる。

【0027】模様印刷としては、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷等公知の印刷法を用いインキ(或いは塗料)にて模様を形成する。

【0028】模様としては、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号、或いは全面ベタ等がある。模様はシートの表面、裏面、表裏両面、或いは層間に設ける。

【0029】インキ(或いは)塗料としては、バインダーとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共

重合体、セルロース系樹脂、等を用い、一種又は二種以上混合して用いる。これに前記に列挙した様な公知の顔料を添加した物を用いる。

【0030】軟質ポリプロピレン樹脂に直接印刷する場合は、バインダーとして塩素化ポリオレフィン、ポリウレタン等が接着性の点で好ましいが、易接着プライマーを適当に選択して層形成すれば、其の他のバインダーを用いても十分な接着性を与える。

【0031】エンボス加工としては、軟質ポリプロピレン樹脂を加熱軟化させ、エンボス版で加圧、賦形し、冷却固定して形成するもので、公知の枚葉、或いは輪転式のエンボス機が用いられる。

【0032】凹凸形状としては、木目板導管溝、石板表面凹凸（花崗岩劈開面等）、布表面テクスチュア、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等である。

【0033】更に必要に応じて、凹凸模様凹凸部に公知のワイピング法（特公昭58-14312号公報等参照）によって、着色インキを充填することもできる。着色インキは前記と同様の物が可能である。但し、耐磨耗性の点で、2液硬化型ウレタン樹脂をバインダーとする物が好ましい。

【0034】金属薄膜は、アルミニウム、クロム、金、銀、銅等の金属を用い、真空蒸着、スパッタリング等の方法で製膜する。或いはこれらの組み合わせでも良い。該金属薄膜は、全面に設けても、或いは、部分的にパターン状に設けても良い。

【0035】次に、請求項2の化粧シートは、図2(A)に示す如く、軟質ポリプロピレン樹脂シート1の基材シートに、軟質ポリプロピレン樹脂以外の透明樹脂シート15からなる表面シートを積層した構成からなる。該透明樹脂として、アクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択したものが使用される。（尚、請求項2の層構成自体は表面シートの材料の差を除けば、請求項1の化粧シートのうち2層構成からなるものと同構造の為、簡単の為に同じ図2を用いて説明する。）

【0036】此処において、アクリル樹脂としては、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるアクリル樹脂のことである。このアクリル樹脂シートの厚さは、20～100 μ m程度である。

【0037】また、エチレン・ビニルアルコール共重合体シートは、熱熔融によるラミネート、又は2液硬化型

ウレタン樹脂、熔融押し出し（エクストルージョン）コートされたポリエチレン等の接着剤により、エチレン・ビニルアルコール共重合体シートを基材シートとなる軟質ポリプロピレン樹脂シート上に積層する等して形成され、その厚みは10～100 μ mであるのが好ましく、より好ましくは12～25 μ mである。該シートとしては、一般にエチレンとビニルアルコールのランダム共重合体をシート状に成形したものが用いられる。

【0038】このエチレン・ビニルアルコール共重合体系樹脂シートは、延伸シート、未延伸シートのいずれであっても良いが、シートの可撓性、曲げ加工適性、エンボス適性等の点で未延伸シートを用いるのが好ましい。

【0039】エチレン・ビニルアルコール共重合体シートは、共重合成分の比率を変えることにより、エチレンの持つ熱可塑性、耐水性と、ビニルアルコールの持つ剛性、耐油性、耐溶剤性、被帯電性の性能の大小を任意に調整し得るが、なるべく両者の特徴を兼ね備え、且つ加工適性に優れたフィルムとするためには、エチレン成分が30～45モル%であることが好ましい。30モル%未満では熱可塑性、熱加工適性、耐水性に劣り、また、45%を超えると剛性、耐油性、耐溶剤性、非帯電性に劣ることとなり好ましくない。

【0040】ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、ポリプロピレン、プロピレン・ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、ブテン-1・プロピレン・エチレン・3元共重合体、ブテン-1・ヘキセン-1・オクテン-1・3元共重合体、ポリメチルペンテン、或いは特開平6-16832号公報等に記載のオレフィン系エラストマー等が使用される。ポリオレフィン樹脂シートの厚さは50～500 μ m程度で、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能であるが、Vカット加工等の成形適性上は、未延伸シートの方が良好である。

【0041】熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレン・テレフタレート・イソフタレート共重合体等に代表されるものであり、酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びアルコール成分としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオールとの両者のエステルとして得られる共重合体である。

【0042】延伸・未延伸いずれのシートも使用可能であるが、エンボス加工適性、Vカット加工等の成形加工適性の点からは未延伸シートの方が好ましい。

【0043】〔紫外線吸収剤・光安定剤〕樹脂により良好な耐候性（耐光性）を付与するために、紫外線吸収剤、及び／又は光安定剤を添加することができ、その添加量は紫外線吸収剤、光安定剤とも通常0.5～10重量%程度であるが、一般的には紫外線吸収剤と光安定剤

とを併用するのが好ましい。

【0044】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル等の有機物、又は0.2 μ m径以下の微粒子状の酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化チタン等の無機物を用いることができる。光安定剤としては、ビスー(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート等のヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ピペリジン系ラジカル捕捉剤等のラジカル捕捉剤を用いることができる。

【0045】以上の紫外線吸収剤・光安定剤は軟質ポリプロピレン、アクリル、エチレン・ビニルアルコール共重合体、熱可塑性ポリエステル、ポリオレフィンとも共通である。

【0046】充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の粉末が用いられる。必要に応じて適量添加する。難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の粉末が用いられ、これらは、難燃性を付与する必要がある場合に添加する。添加量は各樹脂100重量部に対して10~150重量部程度である。

【0047】もし、軟質ポリプロピレン樹脂シートを細胞状(スポンジ状)発泡体として使用したい場合は、軟質ポリプロピレン樹脂中に、発泡剤を添加したシートを加熱し、発泡剤を発泡させる。発泡剤としては、アゾジカーボンアミド、アソビスイソブチロニトリル、N-N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、オキシビスペンゼンスルホニルヒドラジド、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、等の熱分解型、又はアクリロニトリル等の樹脂球殻中にヘキサン、イソブタン等の熱膨張性気体を封入したマイクロカプセル型を用いる。その添加量は通常軟質ポリプロピレン樹脂100重量部に対し、1~10重量部である。

【0048】請求項1の化粧シート表面に、更に、アクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択される透明樹脂シートを積層する方法としては、熔融押し出し塗工(エクストルージョンコート)、熱プレスによる融着、或いは、2液硬化型ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の接着剤を用いたドライラミネート等による。

【0049】化粧シートは、装飾処理を施した物の単層(図1)、軟質ポリプロピレン樹脂シートとアクリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択される透明樹脂シートを積層したもの(図2)、三層以上積層した物(図示略)いずれも可能である。

【0050】又本発明の化粧シートを他の被着体(裏打ち材)に積層することもできる。積層は、被着体に化粧シート自体が(熱融点等で)接着可能な場合は、接着剤層

は省いても良い〔図3(B)〕、又、化粧シート自体では被着体と接着しない場合は、適当な接着剤にて積層する〔図3(A)〕。

【0051】被着体が最終製品であり、その表面化粧の為に化粧シートを積層する場合も有れば、必要に応じ化粧シートの力学的強度の補強、或いは隠蔽性の付与の為に化粧シート裏面に被着体を積層する場合も有る。

【0052】被着体としては各種素材の平板、曲面板等の板材〔図3(A)〕、立体形状物品〔成形品、図3(B)〕、シート(或いはフィルム)等の各種形状の物品が対象となる。板材、立体形状物品、或いはシート(フィルム)のいずれにも用いられる素材としては、木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板(MDF)等の木材板、木質繊維板等の木質板、鉄、アルミニウム等の金属、アクリル、ポリカーボネート、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアセテート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ABS、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル、セルロース系樹脂、ゴム等の樹脂、専ら板材、或いは立体形状物品として用いられる素材としては、硝子、陶磁器、等のセラミックス、ALC(発泡軽量コンクリート)等のセメント、硅酸カルシウム、石膏等の非セメント窯業系材料、専らシート(或いはフィルム)として用いられる素材としては、上質紙、和紙等の紙、炭素、石綿、チタン酸カリウム、硝子、合成樹脂等の繊維からなる不織布又は織布等がある。

【0053】これら各種被着体への積層方法としては、例えば①接着剤層を間に介して板状基材に加圧ローラーで加圧して積層する方法、②特公昭50-19132号公報、特公昭43-27488号公報等に記載される様に、化粧シートを射出成形の雌雄両金型間に挿入して、両金型を閉じ、雄型のゲートから熔融樹脂を射出充填した後、冷却して樹脂成形品の成形と同時にその表面に化粧シートを接着積層する、所謂射出成形同時ラミネート方法、③特公昭56-45768号公報、特公昭60-58014号公報等に記載される様に、成形品の表面に化粧シートを間に接着剤層を介して対向乃至は載置し、成形品側からの真空吸引による圧力差により化粧シートを成形品表面に積層する、所謂真空プレス積層方法、④特公昭61-5895号公報、特公平3-2666号公報等に記載される様に、円柱、多角柱等の柱状基材の長軸方向に、化粧シートを間に接着剤層を介して供給しつつ、複数の向きの異なるローラーにより、柱状体を構成する複数の側面に順次化粧シートを加圧接着して積層してゆく、所謂ラッピング加工方法、⑤実公大15-31122号公報、特開昭48-47972号公報等に記載される様に、先ず化粧シートを板状基材に接着剤層を介して積層し、次いで板状基材の化粧シートとは反対側の面に、化粧シートと板状基材との界面に到達する、断面がV字状、又はU字状溝を切削し、次いで該溝内に接着

剤を塗布した上で、該溝を折り曲げ箱体又は柱状体を成形する所謂、Vカット又はUカット加工方法、等がある。

【0054】特に、本発明化粧シートを凹凸立体物に貼り合わせる方法としては、前記方法のうち、(a) ラッピング加工法、(b) Vカット加工法、(c) 射出成形同時ラミネート法、(d) 真空成形同時ラミネート法等が好ましい。

【0055】本発明の化粧シートは各種被着体に積層し、所定の成形加工等を施して、各種用途に用いる。例えば、壁、天井、床等建築物の内装、窓枠、扉、手摺等の建具の表面化粧、家具又は弱電・OA機器のキャビネットの表面化粧、自動車、電車等の車輦内装、航空機内装、窓硝子の化粧等である。

【0056】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0057】実施例 1

軟質ホモポリプロピレンの製造

(1) 固定触媒成分の調製

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製三つ口フラスコに、精製ヘプタン 20 ml、 $Mg(OEt)_2$ 4 g およびフタル酸ジ-n-ブチル 1.2 g を加え、系内を 90°C に保ち、かきまぜながら $TiCl_4$ 4 ml を滴下した後、さらに $TiCl_4$ 111 ml を追加投入して、110°C に昇温した。110°C で 2 時間反応させた後、80°C の精製ヘプタンで洗浄した。得られた固相部に $TiCl_4$ 115 ml を加え、110°C でさらに 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を精製ヘプタン 100 ml で数回洗浄して固定触媒成分〔気相法の固定触媒成分 (ii) に相当〕とした。

【0058】(2) 固定成分の調製

十分に窒素置換した内容積 2.5 l のガラス製耐圧三つ口フラスコに、精製ヘプタン 1.7 l、 $AlEt_3$ 0.07 モル、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.05 ミリモルおよび前記 (1) の触媒成分 120 g を加えた。系内を 30°C に保ち、攪拌しながらプロピレンを連続的に供給し、内圧を 0.5 kg/cm² に保った。この反応を 1 時間継続した後、精製ヘプタン 1 l で 5 回洗浄し、固体成分〔気相法の固体成分 (I) に相当〕を得た。

【0059】(3) 気相第 1 段重合

ポリプロピレンパウダー 20 g を含む 5 l のステンレス製耐圧オートクレーブに、 $AlEt_3$ 3 ミリモル、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.15 ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.23 ミリモルおよび前記 (2) の固体成分

(I) 100 mg (Ti 原子に換算して 0.06 ミリモル) を含むヘプタン溶液 20 ml を加えた。系内を 5 分間排気後、水素ガスを 0.7 kg/cm² まで導入し、

全圧が 28 kg/cm² になるまでプロピレンガスを供給しながら 70°C で 1.7 時間気相重合を行った。メルトインデックス (MI) が 10 g/10 分の軟質ポリプロピレン 640 g を得た。この軟質ポリプロピレンの沸騰ヘプタン可溶分 (HSP 分) は 46.8 重量%であり、固有粘度は 1.13 dl/g であった。また、沸騰ヘプタン不溶分 (HIP 分) は 53.2 重量%であり、固有粘度は 1.74 dl/g であった。さらに ¹³C-NMR によるペンタッド分率において rrrr/1-mm mm が 34.5% であり、DSC にて測定した融解ピーク温度 (Tm) が 158°C、DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 58.2 J/g であり、そして透過型電子顕微鏡での観察においてドメイン構造が観察された。

【0060】上記のように製造した軟質ホモポリプロピレン 100 重量部をベースにヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を 3 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を 2 重量部添加した厚さ 80 μm の未延伸シート (曲げ弾性率が 3000 kg/cm²) を表面シートとした。この表面シートの片面に、コロナ処理を施し、ヘキサメチレンジイソシアネートを硬化剤とし、アクリルポリオールを主剤とするウレタン系 2 液硬化型樹脂をバインダーとし、これに顔料を添加したインキで樺板目柄をグラビア印刷を施し、さらに、塩素化ポリプロピレン系プライマーで、膜厚 3 μm の易接着プライマー層をグラビアコート法で設けた。

【0061】次に、充填剤を添加した厚さ 80 μm のポリエチレン樹脂フィルム (タツノ化学株式会社製 商品名 タフバー) を基材シートとした。

【0062】先に得られた化粧された表面シートのプライマー面が前記の基材シート側となる様にして、両シートを重ねて、輪転式の熱プレスエンボス機を用い、両シートを積層接着した。その際ラミネート (ニップ) ロールのうち、表面シート側に来るロールを金属ロールとし、表面に樺木目導管溝の凹凸を形成してなるエンボスロールとして、両シートを積層、接着すると同時に表面シートの表面に凹凸模様をエンボス加工して、本発明の化粧シートを製造した。

エンボス条件は、エンボス時シート加熱温度・・・165°C

シート送り速度・・・15 m/分

エンボス版面温度・・・40°C

であった。

【0063】実施例 2

顔料として弁柄、チタン白、黄鉛を添加して黄褐色に着色してなる軟質ホモポリプロピレン樹脂のシート (曲げ弾性率が 3000 kg/cm²) を基材シートとする。この基材シートの表面に、コロナ放電処理を施した上に、ヘキサメチレンジイソシアネートを硬化剤とし、アクリルポリオールを主剤とする 2 液硬化型ポリウレタン

をバインダーとしこれに顔料を添加した着色インキを用いて、全面ベタ印刷及び杉柾目模様をグラビア印刷した。その上に、ヘキサメチレンジイソシアネートを硬化剤とし、アクリルポリオールを主剤とする2液硬化型ポリウレタン接着剤を10g/m²（乾燥時）塗布して希釈溶剤を乾燥させ、その上に表面シートとしてベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を2重量%添加した、厚さ50μmのポリメタアクリル酸メチルからなる透明アクリル樹脂シートを積層、加圧し、40°C雰囲気中で4日間養生して該印刷インキ及び接着剤を架橋硬化させて、化粧シートを得た。

【0064】実施例3

表面シートとして、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を2重量%添加した厚さ50μmの透明エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる未延伸シートを用いた以外は実施例2と同様にした化粧シート。

【0065】実施例4

表面シートとして、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を2重量%添加した厚さ50μmの透明エチレン・テレフタレート・イソフタレート共重合体からなる未延伸シートを用いた以外は実施例2と同様にした化粧シート。

【0066】実施例5

実施例2で得られた化粧シートの軟質ホモポリプロピレンシート側を、エチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョンの接着剤を用い、厚さ10mmのラワン合板（被着体）に接着、積層し、該合板の化粧シート側と反対側に、図4（A）のように、合板と接着剤層の界面に迄達する断面がV字型の条溝を切削し（Vカット加工）、該条溝内にエチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョンの接着剤を塗布し、図4（B）のように、該条溝を閉じる様にして合板をL字型（断面）に折り曲げ、本発明の化粧材を得た。

【0067】比較例1

実施例1の表面シートとして、厚さ80μm、延伸倍率3倍の2軸延伸ポリプロピレンシート（曲げ弾性率が9000kg/cm²）を用いた。その他は実施例1と同じとした。

【0068】比較例2

実施例2の基材シートとして、厚さ80μm、延伸倍率3倍の2軸延伸ポリプロピレンシート（曲げ弾性率が9000kg/cm²）を用いた。その他は実施例2と同じとした。

【0069】比較例3

実施例3の基材シートとして、厚さ80μm、延伸倍率3倍の2軸延伸ポリプロピレンシート（曲げ弾性率が9000kg/cm²）を用いた。その他は実施例3と同じとした。

【0070】比較例4

実施例4の基材シートとして、厚さ80μm、延伸倍率3倍の2軸延伸ポリプロピレンシート（曲げ弾性率が9000kg/cm²）を用いた。その他は実施例4と同じとした。

【0071】〔性能評価試験〕実施例1～4の化粧シートと比較例1～4の化粧シートとをVカット適性において比較した結果を表1に示す。

【0072】〔試験法〕

1. Vカット時のシート破断・亀裂

化粧シートの基材シート側を、エチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョンの接着剤を用い、厚さ10mmのラワン合板に接着、積層し、該合板の化粧シート側と反対側に、合板と接着剤層との界面に迄達する断面V字型の条溝を切削し、該条溝内にエチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョンの接着剤を塗布し、該条溝を閉じる様にして合板を折り曲げて合板をL字型（断面）に折り曲げた。加工時の雰囲気温度は10°Cであった。

【0073】

【表1】

試験項目	サンプル				
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1、2、3、4
Vカット時のシート亀裂・破断	無し	無し	無し	無し	いずれも折曲部に亀裂を生じた。

【0074】

【発明の効果】本発明の化粧シートは、

①Vカット加工可能な耐衝撃性、可撓性、曲げ加工適性を有しており、印刷を施すことにより、意匠性もアップするという効果を奏する。

②一般のオレフィン系フィルムに比べて、エンボス加工適性に優れている。

③化粧シートの燃焼時、従来のポリ塩化ビニルのようには、有害な塩素系ガスを発生しないという効果を奏する。

13

また、本発明の化粧材も、Vカット加工その他の曲げ加工後も亀裂や破断が無く、耐久性、外観、環境面（エコロジー）の全てにわたり優れた効果を有する化粧材である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による化粧シートのうち 1 層構成からなる例を示す断面図である。

【図 2】 本発明による化粧シートのうち 2 層積層構成からなる請求項 1 又は請求項 2 に記載の化粧シートの例を示す断面図である。

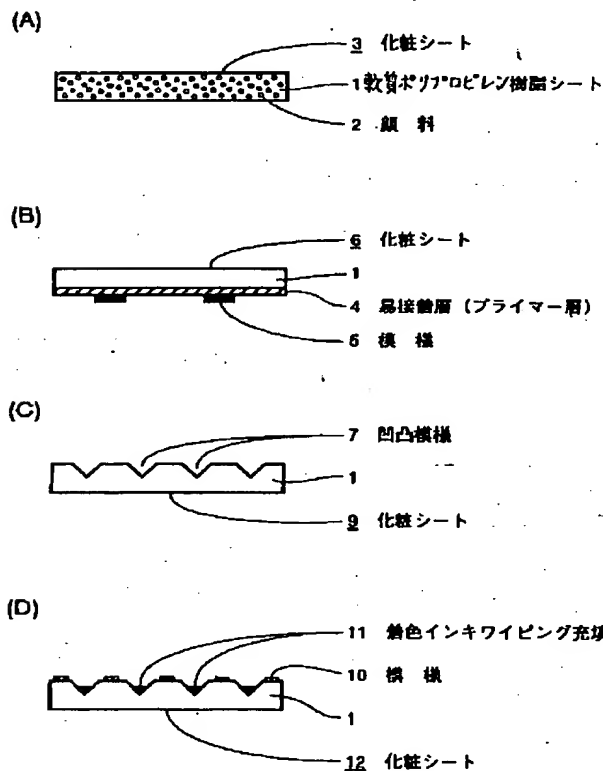
【図 3】 本発明による化粧シートの別の応用例を示す断面図である。

【図 4】 本発明による化粧材の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 軟質ポリプロピレン樹脂シート
- 2 顔料
- 3 化粧シート

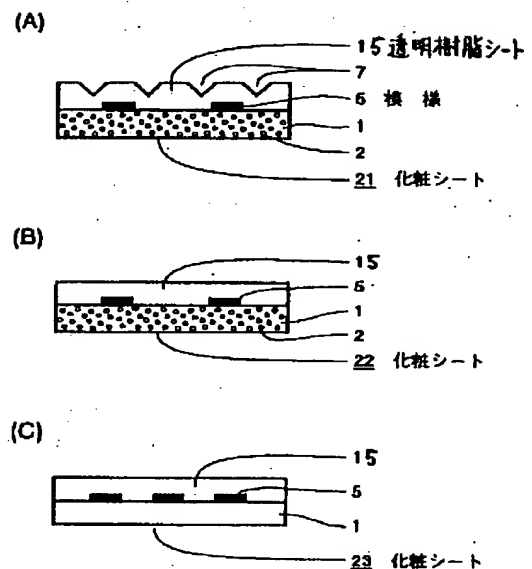
【図 1】



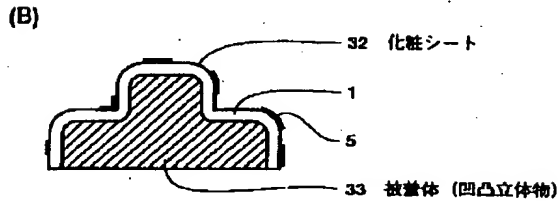
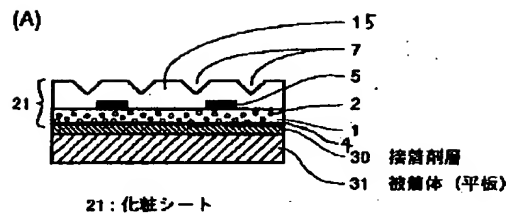
14

- 4 易接着層（プライマー層）
- 5 模様
- 6 化粧シート
- 7 凹凸模様
- 9 化粧シート
- 10 模様
- 11 着色インキワイピング充填
- 12 化粧シート
- 15 透明樹脂シート
- 21 化粧シート
- 22 化粧シート
- 23 化粧シート
- 30 接着剤層
- 31 被着体（平板）
- 32 化粧シート
- 33 被着体（凹凸立体物）
- 40 Vカット加工

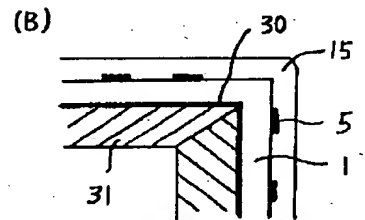
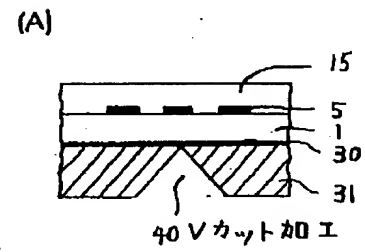
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

27/32

27/36

33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

27/32

27/36

33/00

技術表示箇所

Z

THIS PAGE BLANK (USPTO)